

海岸带沉积物中脱氮作用的研究进展*

ADVANCES IN DENITRIFICATION RESEARCH IN COASTAL SEDIMENTS

彭晓彤^{1,2} 周怀阳²

(¹ 浙江大学地球科学系 杭州 310027)

(² 国家海洋局海底科学重点实验室 杭州 310012)

脱氮作用是硝酸盐的反硝化过程之一,它是海岸带沉积物中氮循环的一个关键过程。在这个过程中,异氧菌在呼吸中利用硝酸盐作为电子接受者,将硝酸盐还原为气体。由于脱氮作用的气体产物(N_2 或 N_2O)最终扩散进入大气层中,从而减小了海岸带水体中初级生产者可利用氮的数量。另一方面,脱氮作用也可转移人类活动向海岸带输送的过量氮,这有助于缓解这些环境中的富营养化趋势,对氮浓度升高起到重要的缓冲作用。自1976年Nixon发现美国Narragansett湾存在微生物脱氮作用以来,海岸带沉积物中活跃的脱氮作用已成为海洋研究的热点之一。

1 海岸带脱氮速率测定的方法

国外学者为测定海岸带脱氮速率设计了大量的实验方法。这些方法包括:质量平衡方法(根据氮输入和输出之间的差值预测脱氮速率); N_2 测量法;孔隙水剖面的成岩模式法;硝酸盐消耗量测量法;微电极法(O_2 / N_2O 微电极与乙炔抑制剂的联用或根据硝酸盐微电极测定的硝酸盐剖面推算脱氮速率);乙炔抑制技术;¹⁵N示踪技术。其中乙炔抑制技术

(AIT)和¹⁵N示踪技术是目前常用且效果较好的两种测量脱氮速率的方法。乙炔抑制技术是基于 N_2O 还原酶被乙炔所抑制,从而使 N_2O 不能转化为 N_2 的方法,这是一种简单、灵敏而又经济的方法。但是,这种方法存在的最明显缺陷是在低硝酸盐浓度下($<10 \mu mol/L$),抑制作用是不完全的。由于乙炔对 NO 还原酶不完全的抑制作用,脱氮速率可能被低估了30%~50%。Lohse 1996年清楚地证明了AIT的局限性,他利用AIT和IMP(同位素对法)对北海南部脱氮速率同时进行了测量,结果表明前者比后者数值低45%。AIT的另一缺陷在于乙炔同时也抑制了水体或沉积物中的硝化作用,且海洋沉积物存在的硫化物能够反转乙炔对 N_2O 还原酶的抑制作用。由于这些局限性,¹⁵N示踪技术是一种更好的测定脱氮速率的方法。最近发展的¹⁵N同位素对方法是一种有效的分析技术^[1],它不但能准确地分析出脱氮速率,而且可以分别测出水体中硝酸盐的脱氮速率和沉积物中脱氮速率的百分比。这种方法的明显优点是不需要任何抑制剂,而且如果已经测量了硝酸盐和铵通量,则通过一个实验就能够同时测定硝化作用、脱氮作用、硝酸盐氨化作用和 N 矿化作用四个过

程。Middelburg 1996年研究表明,IMP的缺陷在于人为加入的¹⁵ NO_3^- 与¹⁴ NO_3^- 不均匀混合可能导致对实际脱氮速率的低估,但这种偏差通常小于10%,因此,IMP仍然是测定沉积物中脱氮速率的主要手段。

2 脱氮作用硝酸盐的来源及脱氮和硝化作用耦合过程

沉积物脱氮作用所需的硝酸盐主要有三个来源:硝酸盐从水体中扩散进入沉积物;底部有机物氧化产生的氨经硝化作用生成的硝酸盐;地下水中硝酸盐向沉积物中的水平输送。最后一种方式目前研究较少,但它可能是一种重要的方式,特别是近年来由于海岸带受到人类活动的影响,地下水中硝酸盐含量在不断升

* 国家自然科学基金重点基金资助项目
49736220号

第一作者:彭晓彤,出生于1973年,博士研究生,目前参加国家自然科学基金“长江口通量研究”项目和973“东、黄海生态系统动力学与生物资源可持续利用”项目的研究。通讯地址:510640 中国科学院广州地球化学研究所。

E-mail: pxt01@citiz.net

收稿日期:2001-04-31;

修回日期:2001-06-28

高。Slater等1987年研究表明,在长岛Great湾,地下水是发生脱氮作用的硝酸盐的一种主要来源,特别是对沉积物深度为14~40 cm处所发生的脱氮作用产生重要影响。对缺乏有机质的砂质沉积物研究也表明,地下水中约16%硝酸盐在沉积物的较深层部位发生了脱氮作用。

诸多研究者认为,脱氮作用所需的硝酸盐主要来源于沉积物中发生的硝化作用。这种结论是根据对脱氮速率和沉积物与水之间的硝酸盐通量同时进行测量而得出的。测量结果表明,无论是从沉积物进入水体的硝酸盐净通量还是从水体中进入沉积物中的硝酸盐通量均小于脱氮速率。例如,Seitzinger 1987年对Potomac河沉积物研究发现, Potomac河沉积物从水中所吸收的硝酸盐为 $107 \pm 18 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,而脱氮速率为 $210 \pm 31 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,后者约为前者的两倍。同年,Seitzinger对Delaware河口研究表明,该河口沉积物脱氮速率在 $166 \sim 344 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 之间变化,但沉积物却没有对水体中硝酸盐产生净吸收。这种脱氮速率比从水体中进入沉积物中的硝酸盐通量大的现象,在Narragansett湾、Ochlockonee湾和比利时海岸均有发现。因此,尽管水体中硝酸盐浓度可能相当高,沉积物中发生的硝化反应却是脱氮作用所需硝酸盐的主要来源。但与以上研究所得结论相反, Tama河口上覆水体向沉积物输送的硝酸盐是脱氮作用所需硝酸盐的主要来源。

由于硝化和脱氮作用分别发生于好氧和厌氧环境,它们不能在沉积物中同一氧化还原区域内发生。为了合理解释沉积物中同时发生的硝化作用和脱氮作用的耦合过程,研究者建立了一种双层模式。该模式认为这两种作用在沉积物中被垂直分隔,硝化过程通常发生于较上层的充氧层

中,脱氮过程则发生在较深层的缺氧沉积物中。但这种双层模式有时却不能解释孔隙水的 NO_3^- 和 NH_4^+ 剖面变化,而且底栖动物亦能强烈影响脱氮和硝化区域的垂直分布方式。在这种情况下,研究者提出了还原微区域模式。他们认为在上层沉积物中,被富氧孔隙水包围的生物排泄物颗粒和植物碎片颗粒上存在着许多还原微区域。这种模式支持沉积物中相隔很近的距离内好氧和厌氧过程的同时发生。1984年,Jenkins和 Kemp使用 ^{15}N 同位素示踪法直接证明了沉积物中硝化作用和脱氮作用在相隔很近的距离内同时发生,并且发现春季Patuxent河口沉积物中由硝化作用产生的硝酸盐99%被脱氮作用还原为 N_2 。以上研究表明,对海岸带脱氮作用和硝化作用耦合过程的研究,为合理解释大量氮从海洋生态系统中转移提供了一种有效机制。

3 海岸带脱氮速率影响因素

温度、硝酸盐浓度、氧浓度、有机质数量和底栖生物群落组成等因素均能影响脱氮速率^[21]。在这些因素的综合作用下,海岸带脱氮作用可表现出明显的季节和昼夜变化特征。

研究表明,在一年四季硝酸盐输入均充足的海岸带,脱氮作用活跃性与周围温度变化有良好的相关关系,脱氮速率通常随温度的升高而增大,具有明显的季节变化性。而在其它近岸浅海地区,脱氮速率则与溶解无机氮(DIN)或总氮(TN)输入量有较好的相关关系,表现为DIN或TN的输入越高,脱氮速率越高。Seitzinger和 Giblin 1996年研究认为,这是因为随着营养盐输入的增加,浮游植物生产率随之增加,因而促进了有机质向沉积物中的沉降和底部新陈代谢作用(耗氧过程),使脱氮作用与氮输入量联系起来了。由于春季和秋末 DIN输

入因受农业活动影响而升高,脱氮作用在此时异常活跃。Jørgensen等1988年对Norsminde海湾研究表明,脱氮速率在一年中呈现出两次最大值,一次在5月,这是由于微藻类的沉积和分解以及水体中高硝酸盐浓度引发的;另一次在秋末,这也与水体中高硝酸盐浓度相关。

氧浓度直接或间接地影响着脱氮速率。无论是淡水体系还是海洋体系,氧浓度值约为 0.2 mg/L 或更低是水体和沉积物中发生脱氮作用的必要条件。例如,据Ronne 1985年报道,当氧浓度小于 0.29 mg/L 时,波罗的海水体中脱氮作用才发生。Jørgensen等1984年对海岸带悬浮物进行研究发现,当氧浓度为 2.2 mg/L 时,测量不到脱氮速率,氧浓度降至 0.2 mg/L 时,可以测到较低的脱氮速率,而当氧浓度低于 0.125 mg/L 时,脱氮作用的活跃性则急剧增加,这预示氧浓度对海岸带脱氮过程具有重要的控制作用。研究表明,淡水体系与海洋体系在氧溶解度和扰动程度上的差异也可能影响脱氮速率。虽然淡水中氧溶解度比海水中约大30%,但是近岸海水通常比淡水所受的扰动更强,这就可能导致更多的氧渗透进入沉积物中,从而抵消氧溶解度的差异。

在海岸带有机碳降解过程中,硫酸盐的还原作用是厌氧微生物新陈代谢的一个主要途径。研究表明,当硫化物(硫酸盐还原的产物)浓度在 $0.9 \sim 40 \mu\text{mol/L}$ 之间时,将完全抑制硝化作用的发生。尽管硫化物浓度在高达 $300 \mu\text{mol/L}$ 时也不会抑制脱氮作用,但如果硝化作用受到阻碍,脱氮作用也会间接受此影响。然而,Seitzinger等1985年围隔实验表明,当硫酸盐还原速率达到最大时,底部脱氮速率和硝化速率也同时达到最大,似乎硫化物并未对脱氮作用和硝化作用产生明显的抑制作用。因此,现在仍不清



楚海岸带沉积物中硫化物对脱氮作用的实际影响。

在缺氧水体或深部沉积物中,有机碳也能对脱氮作用起限制作用。例如,据 Slater 等 1987 年报道,加入葡萄糖能刺激沉积物深层的脱氮作用发生,但表层沉积物的脱氮速率却不受有机碳加入的影响。Christensen 1986 年研究发现,大型植物根部释放的有机碳是控制脱氮速率的因素之一。对有机碳的研究进一步表明,由于有机质矿化作用供应了硝化作用所需的铵,以及有机质矿化过程中氧的消耗可以控制沉积物中氧的分布,有机碳含量还可能间接对沉积物中的脱氮作用产生影响,但如果体系中溶解有机碳含量很低,即使加入硝酸盐,也不会增加脱氮速率。

对大型植物、底栖动物和微藻类的研究表明,它们主要通过影响沉积物中氧或硝酸盐的分布来影响脱氮作用和硝化作用。Kemp 等 1986 年研究发现,从植物 *Potamogeton perfoliatus* 根部释放出来的氧气使沉积物中硝化速率比无植物生长的沉积物增加了 5 倍。同时,异氧菌通过捕获水体中易降解的植物有机碎片或植物根部释放的有机碳,也可刺激脱氮作用的发生。据 Iizumi 等 1990 年报道,当河床内鳗草数量最大时,沉积物中脱氮速率最高。他认为这是由于氧可通过鳗草叶传送到茎和根部,从而刺激了沉积物缺氧区域硝化作用的发生。其它研究表明,大型植物根部释放和底部硅藻光合作用产生的氧气亦可对脱氮过程产生抑制作用。Anderson 等 1984 年利用微电极法对浅海沉积物脱氮速率和氧剖面进行了测定,结果表明脱氮速率具有重要的昼夜变化特征,白天脱氮速率最低,夜晚脱氮速率最高。他认为这是因为白天微藻类光合作用产生的氧能扩散进入沉积

物表层,从而阻止了脱氮作用的发生。通常这种微藻类对脱氮作用的抑制作用在早春表现最为强烈,白天脱氮速率可比夜晚低 60%。但如果考虑脱氮作用的年变化,脱氮作用由于光的抑制仅减少 13%。穴居底栖动物也影响上覆水与沉积物之间的硝酸盐交换。随底栖动物种类的不同,硝酸盐通量既可增加亦可减少^[2]。由于浅洞穴居住底栖动物(如 *Comphium volutator*)通气能力强和洞穴体积大等因素,氧能渗透入洞壁内,从而促进了硝化作用的发生。相反,深洞穴居住的底栖动物(如 *Nereis virens*)常常意味着可能沉积物发生高的脱氮速率。Fenchel 1992 年研究发现,底栖动物不但通过建造洞穴来影响水与沉积物之间的硝酸盐交换,它们也可有选择性地富集生物排泄物颗粒等有机物,从而促进脱氮作用发生。

4 研究展望

尽管目前对海岸带脱氮作用研究已取得大量成果,但至今对一些问题的解释尚不能给出完整的解释。比如,地下水向海岸带输入的硝酸盐在脱氮作用中的重要性究竟有多大?海岸带沉积物中硫化物是怎样影响脱氮过程的?从河流上游到河口,脱氮速率是怎样随其它相关氮循环过程(氮输入速率、底部矿化速率、硝化速率)变化的?脱氮作用将怎样影响海岸带 N/P 率变化,这种变化会对浮游植物种类变化产生影响吗?究竟是哪些因素控制淡水体系和海水体系中参加脱氮作用的矿化有机氮相对数量?当底层水缺氧情况得以缓解时,脱氮作用所转移的总氮量会发生什么变化?以上这些问题的解决,需要在海岸带脱氮作用研究中设计更精确的测定脱氮速率方法和引入更有效的生态学和区域研究手段加以解决。

参考文献

- 1 Cornwell J. C., Kemp W. M., Kana T. M. Denitrification in Coastal ecosystems: methods, environment controls and ecosystem controls, a review, *Aquatic ecology*, 1999, 33(1): 41 ~ 54
- 2 Herbert R. A. Nitrogen cycling in coastal marine ecosystems, *FFMS Microbiology Reviews*, 1999, 23: 563 ~ 590

辅助参考文献

- Anderson T. K., Jensen M. H., Sorensen J. Diurnal variation of nitrogen cycling in coastal marine sediments, *Mar. Biol.*, 1984, 83, 171 ~ 176
- Christensen P. B., Sorensen J. Temporal variation of denitrification activity in plant-covered littoral sediment from Lake Hampen, Denmark, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1986, 51: 174 ~ 179
- Fenchel T. The ecology of micro- and meiobenthos *Deutscher Zool. Ges.*, 1992, 65: 14 ~ 22
- Iizumi H., Hattori A., Mrooy C. P. Nitrate and nitrite in interstitial waters of eelgrass beds in relation to the rhizosphere, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 1990, 47: 191 ~ 201
- Jenkins M. C., Kemp W. M. The coupling of nitrification and denitrification in two estuarine sediments, *Limnol. Oceanogr.*, 1984, 29: 609 ~ 619
- Jørgensen K. S., Jensen H. B., Sorensen J. Nitrous oxide production from nitrification and denitrification in marine sediment at low oxygen concentrations, *Can. J. Microbiol.*, 1984, 30: 1073 ~ 1078
- Jørgensen K. S., Sorensen J. Two annual maxima of nitrate reduction and denitrification in estuarine sediment (Norsminde Fjord, Denmark), *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 1988, 94: 267 ~ 274
- Kemp W. M., Murray L. Oxygen release from roots of the submersed



SCIENCE SCOPE

科学视野

macrophyte *Potamogeton perfoliatus* ;
regulating factors and ecological
implications , *Aquat. Bot.* ,1986,46 :
271 ~ 283
Koch M. S., Maltby E., Oliver G. A.
et al. . Factors controlling denitrification
rates of tidal mudflats and fringing
salt marshes in Southwest England ,
Estuarine , Coastal and Shelf Science ,
1992,34:471 ~ 485
Middelburg J. , Soetaert K., Herman
P. M.J. . The effect of temperature ,
oxygen , salinity , and nutrient enrich -
ment on estuarine denitrification rates
measured with a modified nitrogen gas
flux technique , *Limnol. Oceanogr.* ,
1996 , 41 : 1 839 ~ 1 844

Ronner U., Sorensson F. . Nitrogen
transformation in the Baltic proper :
Denitrification counteracts eutrophica -
tion , *Appl. Environ. Microbiol.* ,1985 ,
50:801 ~ 806
Seitzinger S. P., Nixon S. W., Pilson
M. E. Q. . Denitrification and nitrous
oxide production in a coastal marine
ecosystem , *Limnol. Oceanogr.* ,1984 ,
29:73 ~ 83
Seitzinger S. P., Nixon S. W. . Eutro -
phication and the rate of denitrification
and N_2O production in coastal marine
sediments , *Limnol. Oceanogr.* ,1985 ,
30:1 332 ~ 1 339
Seitzinger S. P. . Denitrification in
freshwater and coastal marine ecosys -

tem : Ecological and geochemical
significance , *Limnol. Oceanogr.* ,
1988,33:702 ~ 724
Seitzinger S. P. . The importance of
benthic denitrification , *Mar. Ecol. Prog. Ser.* ,1987,37:65 ~ 73
Slater J. M., Capone D. G. . Deni -
trification in aquifer soils and nearshore
marine sediments influenced by gro -
undwater nitrate , *Appl. Environ. Microbiol.* ,1987,53:1 292 ~ 1 297

(本文编辑 : 刘珊珊)